

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-124941

(43)Date of publication of application : 19.07.1984

(51)Int.Cl.

C08K 5/00

A01N 25/10

A61K 7/46

A61L 9/04

(21)Application number : 57-233865

(71)Applicant : NIPPON PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1982

(72)Inventor : SAITO HACHIRO  
OKAMOTO MOTOHIDE

## (54) DRUG-CONTAINING RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. capable of retaining an invariable medicinal effect or fragrance over a long period of time, by melt-mixing a thermoplastic resin compsn. contg. a drug with a thermoplastic resin non-compatible with the drug.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin (a) e.g. ethylene/vinyl acetate copolymer) compatible with a drug (b), such as perfume, vaporizable rust inhibitor or insecticide, is impregnated with or melt-mixed with the reagent (b) to obtain a resin compsn. (A). Compsn. A is melt-mixed with other thermoplastic resin (B) (e.g. crystalline PP) compatible with component (a), but incompatible with component (b).

EFFECT: The loss of the drug is reduced and the effect of the drug and its persistence can be controlled.

USE: Food packaging, protection of fruit and clothing, packing material for machines, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—124941

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 K 5/00

A 01 N 25/10

A 61 K 7/46

A 61 L 9/04

識別記号

CAM

庁内整理番号

6681—4 J

6667—4 H

6675—4 C

6917—4 C

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月19日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 薬剤含有樹脂組成物およびその成形品

横浜市港南区大久保3丁目35番  
2号

⑮ 特 願 昭57—233865

⑯ 出 願 人 日本石油化学株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)12月29日

東京都千代田区内幸町一丁目3  
番1号

⑱ 発 明 者 斎藤八郎

⑲ 代 理 人 弁理士 前島肇

横須賀市安浦町3丁目19番地

⑳ 発 明 者 岡本元秀

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薬剤含有樹脂組成物およびその成形品

## 2. 特許請求の範囲

(1) 薬剤と相溶性を有する熱可塑性樹脂(A)に該薬剤を含浸した樹脂組成物および/または溶解した熱可塑性樹脂(A)に該薬剤を混合した樹脂組成物を、該熱可塑性樹脂(A)と相溶性を有するが該薬剤とは非相溶性である他の熱可塑性樹脂(B)に溶解混合してなる薬剤含有樹脂組成物。

(2) 前記熱可塑性樹脂(A)がカルボキシ基を有するエチレン共重合体である、特許請求の範囲第1項に記載の薬剤含有樹脂組成物。

(3) 前記カルボキシ基を有するエチレン共重合体がエチレン-酢酸ビニル共重合体である、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の薬剤含有樹脂組成物。

(4) 前記熱可塑性樹脂(B)がポリオレフィン樹脂である、特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の薬剤含有樹脂組成物。

(5) 前記ポリオレフィン樹脂がポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらの混合物である、特許請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の薬剤含有樹脂組成物。

(6) 前記薬剤が気化性薬剤である、特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の薬剤含有樹脂組成物。

(7) 前記気化性薬剤が香料、防霉剤、防錆剤、防虫剤、忌避剤の群から選ばれた少なくとも1種の薬剤である、特許請求の範囲第6項に記載の薬剤含有樹脂組成物。

(8) 結晶性ポリオレフィン樹脂と、エチレン-酢酸ビニル共重合体に香料を含浸した樹脂組成物および/または溶解したエチレン-酢酸ビニル共重合体に香料を混合した樹脂組成物とを溶解混合してなることを特徴とする香料含有成形品。

(9) 前記成形品がフィルムである、特許請求の範囲第8項に記載の香料含有成形品。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、長期間にわたって一定の薬効または

芳香を持続し得る薬剤含有樹脂組成物およびその成形品に関するものである。

従来から、香料、防霉剤、防錆剤、防虫剤等の気化性の薬剤を、ポリエチレン、ポリプロピレン等の通常の薬剤非相溶性の熱可塑性樹脂に含浸し、または薬剤を混合し、押出成形や射出成形等によって、フィルムやその他の成型品としたものが供されている。

しかし、上記の気化性薬剤は、一般的に揮発性や散逸性が大きい物質であるため、非相溶性熱可塑性樹脂に薬剤を含浸した樹脂組成物、または溶解した非相溶性熱可塑性樹脂に薬剤を混合した樹脂組成物は、成形時の薬剤の散逸が激しいので成形が困難であるばかりでなく、薬剤の持続性も非常に短いものとなる。

一方、気化性薬剤と相溶性を有する熱可塑性樹脂は、薬剤類を含浸したり、溶解混合することは比較的容易であるが、製膜性が劣り、かつ成形が困難である等、加工性に問題を有している。

本発明は、上記の問題点を解決すべく、鋭意検

討を重ねた結果なされたものである。

すなわち、本発明は、薬剤と相溶性を有する熱可塑性樹脂(A)に該薬剤を含浸した樹脂組成物および/または溶解した熱可塑性樹脂(A)に該薬剤を混合した樹脂組成物を、該熱可塑性樹脂(A)と相溶性を有するが該薬剤とは非相溶性である他の熱可塑性樹脂(B)に溶解混合してなる薬剤含有樹脂組成物およびその成形品に関するものである。

本発明者らは、上記薬剤と相溶性を有する熱可塑性樹脂(A)に薬剤を充分に含浸させても、該樹脂表面から薬剤が脱着揮散し難く、十分な芳香または薬剤を発揮し得ず、製膜または成形も困難であるが、該薬剤含有組成物を薬剤と非相溶性でかつ熱可塑性樹脂(A)と相溶性を有する熱可塑性樹脂(B)に溶解混合させると、前記芳香性または薬剤性の効果が発揮され、かつ、その芳香および薬剤の持続性をコントロールでき、その上、製膜または成形し易いという知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

本発明において使用する熱可塑性樹脂(A)としては、石油樹脂、未加硫ゴム、ポリブテン、ポリ塩化ビニル樹脂、カルボキシル基含有エチレン共重合体等があるが、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)等のカルボキシル基含有エチレン共重合体は、薬剤および後述の熱可塑性樹脂(B)と非常に良好な相溶性を有する点で好ましい。とりわけ、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。

一方、熱可塑性樹脂(B)とは、高、中、低密度のエチレン単独重合体、あるいは、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等のエチレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、またはポリプロピレン、プロピレンを主成分とする他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン系樹脂、およびそれら

のマレイン化物、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-12等のポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物およびそれらの混合物などであり、比較的高い結晶性を有し、かつ製膜性等の加工性が良好な樹脂が用いられる。これらの樹脂のうち、汎用性を有し、かつ安価で加工性も良好である等の点でポリオレフィン系樹脂が好ましい。

本発明の樹脂組成物およびその成形品の成分たる薬剤は、香料、防錆剤、防霉剤、防腐剤、防虫剤、防鼠剤、消臭剤、殺虫剤、害虫忌避剤、防汚剤等である。

上記薬剤の代表的な例を以下に列挙する。

香料には、天然香料と人造香料とがあり、天然香料としては、ジャコウ、シベット(レイビョウ香)、カストル(カイリ香)およびアンバークリス(リュウゼン香)等の動物性香料、ラベンダー油、ハッカ油、レモン油、オレンジ油、ローズ油、ショウノウ油、ビャクダン油、ヒノキ油等の植物

精油からなる植物性香料がある。

また、人造香料としては、テルペン化合物、または芳香族化合物等からなる合成香料、あるいは精油から主として分留によって成分を分けた単離香料、その他各種の単離香料、合成香料、天然香料などを配合して実用に適するように調製した調合香料などを包含する。

気化性防錆剤としては、ジシクロヘキシルアンモニウム亜硝酸塩、シクロヘキシルアンモニウム炭酸塩、イソプロピルアンモニウム安息香酸塩、ジイソプロピルアンモニウムコハク酸塩等のような有機アミンの無機および有機酸塩、安息香酸やナフトール酸のような芳香族酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸のような炭素数 8 から 10 の脂肪酸、ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾールのような複素環式アミン、*m*-ジニトロベンゼン、ニトロナフタレンのようなニトロ置換芳香族化合物、ヘキサメチレンテトラミンおよびその誘導体などが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物が使用される。

の場合には、熱可塑性樹脂 (A) に浸漬含浸させるか、あるいは防錆剤、防虫剤、防霉剤等のような固体の場合においては、適当な溶剤に溶解して含浸させても良いが、直接所定量の樹脂 (A) と薬剤とを、通例の混練機または押出機内で溶融混合することが好ましい。

上記薬剤の含有量は、目的、用途等により、薬剤の種類および熱可塑性樹脂 (A) および (B) の種類に従って定めればよい。例えば、薬剤として香料を使用し、樹脂 (A) をエチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下、単に "EVA" と言う) とした場合においては、香料の含有量は EVA の酢酸ビニル (VA) 含有量にほぼ比例し、VA 含有量が 30 重量%であれば、香料もほぼ 30 重量%程度が含まれる可能となる。しかし、芳香の強さは、含有香料の量と共に強くなるが、最終製品中には 0.01~1 重量%程度で充分であるから、香料含浸 EVA を 10 から 100 倍量に希釈する場合には、EVA 中には 1~10 重量%程度の香料を含浸させれば充分である。

一方、芳香等の薬剤効力の持続性は、VA 含有量

また前記のその他の薬剤の具体例としては、ソルビン酸、デヒドロ酢酸などの食品用の防腐剤、あるいは、サイアベンダゾール、バイナジン、 $\alpha$ -ブロムジンナムアルデヒド (BCA) 等の防霉剤、DDT 剤、BHC 剤、ドリノ剤、パラチオン剤、DDVP 剤、PGP 剤等の防虫、殺虫剤、ホルマリン、サリチル酸、クレオソート、フェノール、ニトロフラゾン、ニトロフリルアクリル酸アミド等の殺菌剤、酢酸フェニル水銀、オレイン酸フェニル水銀、ナフテン酸銅、オレイン酸銅等の防汚剤、あるいはナラマイシン (商品名、田辺製薬社製)、ラムタリン (商品名、松下電工社製)、コトマイシン (商品名、大阪化成社製) 等の防鼠剤などが挙げられ、これらの薬剤は、目的、用途等により 2 種類以上を混合して使用しても良い。

本発明の組成物は、前記薬剤を、相溶性熱可塑性樹脂 (A) にあらかじめ含浸し、または溶融した熱可塑性樹脂 (A) に混合した後に、薬剤と非相溶性の熱可塑性樹脂 (B) に配合して溶融混合した組成物であるが、薬剤が香料等のような液体

および前記薬剤含有樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との混合比率に依存する。例えば、本発明者らの実験によれば、前記の香料を 10 重量%含浸した EVA (VA15 重量%) に対して、熱可塑性樹脂 (B) として低密度ポリエチレンを用い、1 から 10 倍量に希釈した場合には、0.5~1 年の芳香性を持続し、10 から 100 倍量に希釈した場合には約 0.1~0.5 年の芳香性を持続している。これらの持続性も、薬剤の種類、樹脂 (A) の種類やカルボキシル基の含有量、樹脂 (B) の種類等によって異なるが、他の薬剤についても同様な傾向にあり、目的、用途等に応じて適宜選択される。

本発明の組成物においては、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、シリカ、アルミナ、木粉、紙片等の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤等の通常使用される添加剤を添加しても支えない。また、香料含有熱可塑性樹脂 (A) と、あらかじめ充填剤を含有させた他の熱可塑性樹脂 (B) とを混合する方法は、熱可塑性樹脂 (A)、熱可塑性樹脂 (B)、充填剤および香料を直接混

合、溶解、成形する方法よりも、充填剤への香料の吸収が非常に少なく効率的である。

本発明に使用される配合機または混合機は、通例のもので良く、例えば、ヘンシェルミキサー、ダルトンミキサー、ニーダー、パンバリーミキサー、熱ロールミル、あるいは押出機等を使用することができる。

本願に含まれる他の発明は、香料をEVAに含浸した樹脂組成物および／または溶解したEVAに香料を混合した樹脂組成物と、結晶性ポリオレフィン樹脂とからなることを特徴とする香料含有成形品に関するものである。香料を直接結晶性ポリオレフィン樹脂に含浸する場合、液体である香料が結晶性ポリオレフィン樹脂には含浸せずに単なる樹脂表面への付着のみにとどまったり、また、固体香料が低融点のために、成形機のシリンダー中で融解して液体となり混合し難いので、香料含有量が低く、効力の持続性に乏しいばかりでなく、混練時のロスが大きい。

これに比較して、本発明の成形品は、以下の特

徴を有する。すなわち、

(1) 高濃度の香料含有量のフィルムまたは成形品を造ることが可能である；

(2) 芳香の強弱および持続性をコントロールすることができる；

(3) 成形加工条件が穏和で、香料の変質が殆どない；

(4) 加工時の揮発、散逸が少ないのでロスが殆どなく、香料を有効に含有せしめ得るので非常に経済的である；

(5) 製膜性等の加工性が良好である；および

(6) 香料含有樹脂組成物と結晶性ポリオレフィン樹脂とを直接押出機内で混練成形することができるなどの多くの利点を有している。

なお、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂とは、前記の熱可塑性樹脂(B)中のポリオレフィン系樹脂で結晶性50%以上を有するものである。ポリオレフィン系樹脂の結晶性が50%未満の場合には製膜フィルムのブロッキングが著しいものとなり好ましくない。

上記のように本発明の組成物および成形品は、実効の持続性や成形性に優れ、かつ安価に製造できる等の種々の利点を有しており、押出成形、射出成形、中空成形等の種々の成形法によって、フィルム、シート、パイプ、造花、人形、容器等の包装材料や成形品に供せられ、成形品がフィルムの場合には、例えば、インフレーション法、Tダイ法等の通例の方法が適用できる。

また、賦香フィルムまたは賦香製品の一例としては、食品の包装、定期券等のラミネート材、台所のごみ袋、あるいは化粧室、トイレ、洗面所、物置、地下室、食卓、船舶、自動車、鉄道車輛等の室内などあらゆる場所で使用される。一方、防霉剤、防虫剤等を含有する製品は、果樹、果実、穀物、衣類、皮革製品等の保護等に有用であり、防錆剤含有製品は鋼管、機械の梱包資材等として用いられる等、本発明の組成物およびその成形品は広範な用途を有する。

以下に、本発明を実施例により、更に具体的に詳述する。

#### 実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体(日本石油化学株式会社製、商品名：日石レクスロンV 270)にローズ系調合香料を含浸させたところ、17重量%が含浸された。上記香料含有エチレン-酢酸ビニル共重合体10重量部を低密度ポリエチレン(以下“LDPE”と言う、日本石油化学株式会社製、商品名：日石レクスロンF 22)100重量部と溶解混合してペレット化し、そのペレットを常温で大気中に放置して置いたが、6ヶ月以上経ても芳香は失われていなかった。

#### 比較例 1

実施例1の低密度ポリエチレンペレットに、実施例1と同じローズ系調合香料を含浸させたところ、約3重量%しか含浸しなかった。この香料含有ペレットを常温で大気中に放置して置いたところ、3週間程度で殆ど芳香が失われた。

#### 実施例 2

実施例1で使用したEVAに市販のリラ系調合香料を含浸させたところ15重量%が含浸された。上

記の香料含有EVA 35重量部と実施例1のLDPE 85重量部とを混合した後、押出機にて製膜したところ、香料を5重量%含有したブロッキングの無い良好なインフレーションフィルムを製造することができた。

### 実施例3

実施例2において使用したリラ系調合香料をレモン系香料に代えた他は、実施例2と同様に試験を行なったところ、同様の良好な結果を得た。

### 比較例2

上記の実施例2で得られた香料含有EVA 35重量部と実施例1のEVA 85重量部とを混合した後、実施例2と同様にして製膜したところ、ブロッキングが著しく、良好なインフレーションフィルムにはならなかった。

### 比較例3

実施例1で用いたLDPEに、直接市販のリラ系調合香料を含有させたところ、香料は約0.5重量%しか含有させることができなかった。

上記の香料含有LDPEを使用して、実施例2と同

様にインフレーションフィルムを成形したところ香料を0.3重量%含有したフィルムしか得ることができなかった。

特許出願人 日本石油化学株式会社

代理人 弁理士 前 島 肇